

JP 2002-173501

(54) RUBBER-MODIFIED RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION
CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modifier capable of giving a thermoplastic resin composition excellent in impact resistance.

SOLUTION: This method for modifying the thermoplastic resin is provided by using as modifiers, (A) a silicone rubber latex and (B) a rubber-modified resin obtained by polymerizing a vinyl-based monomer in the presence of acrylic rubber latex and coagulating and enlarging the polymer particles during the polymerization.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-173501

(P2002-173501A)

(43)公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl.
C 08 F 2/44
291/02
C 08 L 51/00
101/00

識別記号

F I
C 08 F 2/44
291/02
C 08 L 51/00
101/00

テマコード*(参考)
C 4 J 0 0 2
4 J 0 1 1
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2000-370273(P2000-370273)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22)出願日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(72)発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

(72)発明者 高木 彰

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】ゴム変性樹脂およびそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物を与える改質剤をえる。

【解決手段】改質剤として(A)シリコーンゴムラテックスと(B)アクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系单量体を重合させ、その重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂を使用し、熱可塑性樹脂の改質を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シリコーンゴムラテックスと
(B) アクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系单量体を重合させ、該重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂。

【請求項2】 全ゴム成分100重量%に対してシリコーン量が1～90重量%である請求項1記載のゴム変性樹脂。

【請求項3】 全ゴムラテックス40～98重量部(固体分)の存在下にビニル系单量体2～60重量部(合計量が100重量部)を重合させてなる請求項1または2記載のゴム変性樹脂。

【請求項4】 ビニル系单量体が、芳香族ビニル单量体、シアノ化ビニル单量体、ハロゲン化ビニル单量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル单量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の单量体である請求項1、2または3記載のゴム変性樹脂。

【請求項5】 請求項1記載のゴム変性樹脂0.1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項4記載のゴム変性樹脂0.1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 热可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ポリフェニレンエーテルの群から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項5又は6記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム変性樹脂および耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂にゴム成分を含むゴム変性樹脂を配合して耐衝撃性を向上させることは、従来から広く行われている。

【0003】ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度(T_g)の低いものを用いることが耐衝撃性を発現させるのに有利であるといわれている。実際、 T_g が-50℃前後のポリアクリル酸ブチルゴム成分で変性した樹脂を配合した樹脂組成物よりも、 T_g が-80℃程度と低いポリブタジエン系ゴム成分で変性した樹脂を配合した樹脂組成物、たとえばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体樹脂(ABS樹脂)を配合した方が耐衝撃性にすぐれる。

【0004】ゴムの T_g の低さという点では、ポリオルガノシロキサン(以下、シリコーンともいう)ゴム、たとえばポリジメチルシロキサンゴムは T_g が-120℃前後であることから、シリコーンゴム成分を含むゴム変性樹脂を利用することができればポリブタジエン系ゴム成分を含むものに比べてさらに高い耐衝撃性を期待することができる。

【0005】また、耐候性においてもシリコーンゴムはポリアクリル酸ブチルゴムやポリブタジエン系ゴムに比べてすぐれるため有利になる。

【0006】このようなことから、近年、シリコーンゴムやシリコーンゴムを含む複合ゴムを導入した樹脂を用いる検討が広く行われている。

【0007】たとえば、特開平4-100812号公報には、シリコーンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系单量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を用いることが記載されている。また、特開平11-100481号公報にはシリコーンゴム粒子とアクリルゴム粒子とを凝集共肥大してえられた複合ゴムに、ビニル系单量体をグラフト重合したグラフト共重合体を用いることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記複合ゴムを用いたグラフト共重合体を耐衝撃性改質剤として用いると、従来のゴムを用いた場合に比べて耐衝撃性は改善されるが、本発明はその改善効果を更に著しく高めるものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に対して鋭意検討を重ねた結果、シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系单量体を重合させ、その重合中に、ラテックス中の重合体粒子を凝集共肥大させることにより、新規なゴム変性樹脂を製造しうること、および該ゴム変性樹脂を熱可塑性樹脂に配合するとにより耐衝撃性が極めて良好な熱可塑性樹脂組成物がえられることを見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)シリコーンゴムラテックスと(B)アクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系单量体を重合させ、該重合中に重合体粒子を凝集共肥大させて得られるゴム変性樹脂(請求項1)、全ゴム成分100重量%に対してシリコーン量が1～90重量%である請求項1記載のゴム変性樹脂

(請求項2)、全ゴムラテックス40～98重量部(固体分)の存在下にビニル系单量体2～60重量部(合計量が100重量部)を重合させてなる請求項1または2記載のゴム変性樹脂(請求項3)、ビニル系单量体が、芳香族ビニル单量体、シアノ化ビニル单量体、ハロゲン化ビニル单量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル单量体よりなる群から選ばれた少なく

とも1種の単量体である請求項1、2または3記載のゴム変性樹脂（請求項4）、請求項1記載のゴム変性樹脂0.1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物（請求項5）、請求項4記載のゴム変性樹脂0.1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物（請求項6）及び熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ポリフェニレンエーテルの群から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項5又は6記載の熱可塑性樹脂組成物（請求項7）に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のゴム変性樹脂は、シリコーンゴムラテックス（A）とアクリル系ゴムラテックス（B）の存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に、ラテックス中の重合体粒子を凝集共肥大させたものである。すなわち、該ゴム変性樹脂は、シリコーンゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（シリコーンゴムにグラフト活性点がないばあい、シリコーンゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）とアクリル系ゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（アクリル系ゴムにグラフト活性点がないばあい、アクリル系ゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）が凝集共肥大した粒子を含有した樹脂である。

【0011】本発明のゴム変性樹脂は、耐衝撃性改良剤として用いた場合、本発明のビニル系単量体を重合する途中に凝集共肥大せずにえられたゴム変性樹脂あるいはビニル系単量体の重合前に、全ゴム（シリコーンゴムとアクリル系ゴム）ラテックスを凝集共肥大してえられた、すなわちシリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体を耐衝撃性改良剤として用いた場合よりも、耐衝撃性改良効果に優れるという特徴を有する。

【0012】なお、本発明におけるシリコーンゴムとは、ゴム弹性を有するポリオルガノシロキサンゴム、すなわち通常のシリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーン（ポリオルガノシロキサン）セグメントを含有しない有機重合体（たとえば、アクリル酸ブチル重合体ゴム、ブタジエン重合体ゴム、スチレン重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体など）とからなる変性シリコーンゴムなどが含まれる。さらに変性シリコーンゴムとは、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体を化学結合させた変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有し

ない有機重合体との間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体との間に絡み合いなどなく、単に共存させた変性シリコーンゴムなどが含まれる。また、本発明における、アクリル系ゴムのアクリル系とは、ゴムを構成する単位中において（メタ）アクリル系単量体単位の割合が50%以上、さらには60%以上であることを示す。

【0013】前記シリコーンゴムラテックス（A）に含まれるシリコーンゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10～200nm、さらには20～150nmであるのが後述する凝集共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

【0014】また、前記シリコーンゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量、即ちゲル含有量はサンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率のことでありその値は0～100%、さらには40～100%であるのが、衝撃強度の発現の面から好ましい。

【0015】さらに、前記シリコーンゴム粒子に含まれるシリコーン（ポリオルガノシロキサン）成分の割合としては、特別な限定はないが、50%以上、さらには60%以上であるのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。上限は100%である。

【0016】前記シリコーンゴムの具体例としては、ジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いなどなく、単に共存している変性シリコーンゴム、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いなどなく、単に共存している変性シリコーンゴムなどがあげられる。

【0017】シリコーンゴムラテックス（A）としては、通常、固形分濃度（120℃、1時間の乾燥後測定）10～50%のものが使用され、さらには20～40%のものが後述する肥大化操作で粒子径制御がし易いという点から好ましい。

【0018】前記シリコーンゴムラテックス（A）は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて使用される架橋剤、グラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランなどからなるシリコーンゴム形成成分を主成分として用いて乳化重合することにより得られる。

【0019】前記オルガノシロキサンは、シリコーンゴム鎖の主骨格を構成する成分であり、直鎖状または環状

のものが使用可能である。これらの中でも乳化重合系への適用可能性および経済的な点から環状オルガノシロキサンが好ましい。その具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロヘキシロキサン(D4)、デカメチルシクロヘキシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘキシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に、D4、D3～D7の混合物もしくはD3～D8の混合物は経済的な面で有利であり好ましく用いられる。

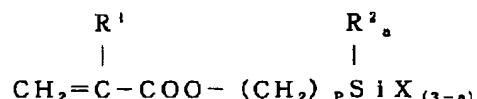
【0020】前記架橋剤は、前記オルガノシロキサンと共に重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現するための成分であり、その具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなど4官能あるいは3官能のアルコキシラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで炭素数2～8の1価の炭化水素基を有するものは、アクリル系ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに好ましく用いられる。

【0021】前記グラフト交叉剤は、分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有する反応性シラン化合物などであり、前記オルガノシロキサンや前記架橋剤などと共に重合することにより、共重合体の側鎖または末端に重合性不飽和結合またはメルカプト基を導入するための成分である。前記重合性不飽和結合またはメルカプト基は後述するビニル系单量体のグラフト活性点になる。また、前記重合性不飽和結合またはメルカプト基はラジカル重合開始剤を用いてラジカル反応させたばあい架橋点にもなる。なお、ラジカル反応によって架橋させたばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトが可能である。

【0022】前記分子内に重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば一般式(1)：

【0023】

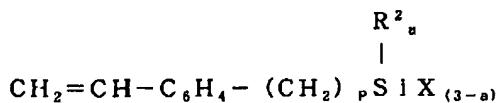
【化1】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1～6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1～6の整数を示す)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(2)：

【0024】

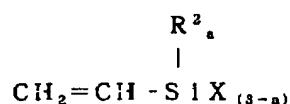
【化2】



(式中、R²、X、a、pは一般式(1)と同様)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(3)：

【0025】

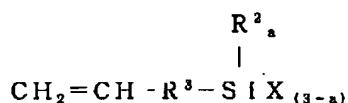
【化3】



(式中、R²、X、aは一般式(1)と同様)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(4)：

【0026】

【化4】



(式中、R²、X、aは一般式(1)と同様、R³は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す)で表わされる反応性シラン化合物などがあげられる。

【0027】一般式(1)～(4)のR²の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式(4)のR³の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

【0028】一般式(1)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばβ-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。一般式(2)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。一般式(3)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエト

キシシランなどがあげられる。一般式(4)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばアリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式(1)、または一般式(3)で表される单量体が経済性および反応性の点から好ましく用いられる。

【0029】一方、分子内にメルカプト基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、一般式(5)：

【0030】

【化5】



(式中、R²、a、Xは前記と同様、R⁴は炭素数1～18のアルキレン基などの2価の有機基を示す)で示すで表される反応性シラン化合物などがあげられる。前記アルキレン基の具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

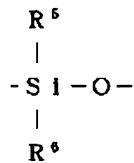
【0031】一般式(5)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

【0032】なお、反応性シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるものは、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用しうる。

【0033】前記架橋剤、前記グラフト交叉剤以外のオルガノシランは、アクリル系ゴム成分との親和性を付与するためのものであり、一般式(6)：

【0034】

【化6】



(式中、R⁵、R⁶はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、R⁵、R⁶は同時にメチル基にならなければ、同じでもよく異なってもよい)で表される構造単位を有するものがあげられる。一般式(6)の構造単位を有するオルガノシランの具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なお、オルガノシロキサン、前記架橋剤、前記グラフト交叉剤として、一般式(6)の構造単位を有するものを使用したばあいには、該オルガノシランは用いな

くてもよい。

【0035】これらのオルガノシロキサン、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの使用割合は、通常シリコーンゴムラテックスのシリコーン(ポリオルガノシロキサン)ゴム成分中オルガノシロキサン59.9～99.9%、さらには70～99%、架橋剤0～40%、さらには0.5～20%、グラフト交叉剤0～40%、さらには0.5～20%、その他のオルガノシラン0～40%、さらには0～29% (これらの合計が100%)で使用されることが好ましい。なお、架橋剤、グラフト交叉剤は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。前記オルガノシロキサン単位の割合があまりにも少ないばあいは、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいは、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記架橋剤あるいは前記グラフト交叉剤の割合があまりにも少ないばあいには、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいにもゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる傾向にある。なお、その他のオルガノシランは、任意成分であり、アクリル系ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現効果を調整することができるが、コストアップにつながるので、コスト、物性バランスを考えて使用するのが好ましい。

【0036】前記シリコーンゴムラテックス(A)は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランからなるシリコーンゴム形成成分を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合する方法により製造されうる。このばあい、機械的剪断により数μm以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるシリコーンゴム粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により20～400nmの範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径(%))は70%以下を得ることができる。

【0037】また、100nm以下で粒子径分布の狭いシリコーンゴムを製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記シリコーンゴム形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数μm以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1～20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたシリコーンゴムをシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたシリコーンゴムは、乳化剤の量により平均粒子径が20～100nmで、かつ粒子径分布の変動係数が60%以下に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段重合において、シリコーンゴムのシードの代わりに、後述するグラフト

重合時に用いるビニル系单量体（例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど）を通常の乳化重合法により（共）重合してなるビニル系（共）重合体を用いて同様の多段重合を行なうと、えられるシリコーンゴム（変性シリコーンゴム）の平均粒子径は乳化剤量により10～100nmでかつ粒子径分布の変動係数が50%以下に制御可能である。

【0038】前記数μm以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

【0039】また、これらの方法で使用される乳化剤は、酸性領域でも乳化剤として活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、（ジ）アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0040】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してpHを1～3にするのが重合速度が適度である点から好ましい。

【0041】シリコーンゴムを形成させる重合温度は60～120°C、さらには70～100°Cであるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

【0042】かくしてシリコーンゴムラテックス（A）がえられるが、酸性状態下では、シリコーンゴムの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをえるためには、シリコーンゴムを形成させる際の重合を60°C以上で行ったあと室温程度に冷却して5～100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0043】本発明に使用されるアクリル系ゴムラテックス（B）とは、前述のごとく、（メタ）アクリル系单量体単位を50%以上含有するゴムラテックスのことであり、ゴムとしての性質を有するものであればとくに限定なく使用でき、たとえばアクリル酸ブチル重合体ゴムラテックス、アクリル酸2エチルヘキシル重合体ゴムラテックス、アクリル酸ブチル-アクリル酸2エチルヘキシル共重合体ゴムラテックス、アクリル酸ブチル重合体-アクリル酸2エチルヘキシル重合体の複合ゴムラテックスなどがあげられる。

【0044】アクリル系ゴムラテックス（B）として

は、通常、固形分（120°C、1時間の乾燥後測定）濃度10～50%のものが使用され、20～40%のものが後述する肥大化操作で、粒子径が制御し易いという点から好ましい。

【0045】アクリル系ゴムラテックス（B）に含まれるゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10～200nm、さらには20～150nmであるのが、後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

【0046】また、アクリル系ゴムラテックス（B）中のゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は、70%以上、さらには80%以上であるのが、衝撃強度の発現の点から好ましい。上限は100%である。

【0047】前記アクリル系ゴムの具体例としては、アクリル酸ブチル重合体ゴム、アクリル酸ブチル-（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体ゴム、アクリル酸ブチル重合体-（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル重合体複合ゴム、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体ゴムなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。なお、ここでいう共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびグラフト共重合体を含み、さらにはこれらが組み合せたものでもよい。

【0048】アクリル系ゴムラテックスは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル单量体、分子内に重合性不饱和結合を2つ以上含む多官能性单量体およびその他の共重合可能な单量体などの单量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法、たとえば特開昭50-88169号公報や特開昭61-141746号公報に記載された方法などにより重合させることにより得ることができる。

【0049】前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル单量体とはアクリル系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数4～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これらの单量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、えられる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを40～100%、さらには60～100%含むものが好ましく、また、のこりの共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル

などがあげられる。

【0050】前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体は、アクリル系ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、後述するビニル系单量体とのグラフト活性点を提供するために使用される成分である。その具体例としては、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリルが好ましい。

【0051】前記その他の共重合可能な单量体は、えられるアクリル系ゴムの屈折率や、シリコーンゴムとの親和性などを調整するための单量体である。その具体例としては、たとえばメタクリ酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシルエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル单量体、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル单量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル单量体、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルビニルシランなどのケイ素含有ビニル单量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0052】前記アクリル系ゴムラテックスを製造するばあいの好ましい单量体の使用割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル单量体が66.5~99.9%、さらには85~99.9%、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体が0.1~10%、さらには0.1~5%およびその他の共重合可能な单量体が0~23.4%、さらには0~14.9%であり、これらの合計が100%となるように使用される。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル单量体の使用割合が少なすぎるばあいには、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎるばあいには、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が充分えられなくなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体の使用割合が少なすぎるばあいには、架橋密度が低すぎて耐衝撃性の発現効果が低下し、多すぎるばあいには逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。なお、その他の共重合可能な单量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果をうるためにには0.1%以上使用するのが好ましい。

【0053】前記アクリル系ゴムラテックスの乳化重合で使用されうる、前記ラジカル重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤は通常ラジカル重合で用いられるものであれば特に限定されない。

【0054】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキサイド、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ジ- t -ブチルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0055】前記有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒド/スルホキシレート/エチレンジエアミン酢酸塩など混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることから特に好ましい。

【0056】これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる单量体混合物100部に対して、通常、0.005~10部、好ましくは0.01~5部であり、さらに好ましくは0.02~2部である。

【0057】ラジカル重合開始剤の量があまりにも少なればあい、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、あまりにも多いばあいには、えられる重合体の分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

【0058】連鎖移動剤の具体例としては、 t -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0059】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、耐衝撃性の発現の点から单量体混合物100部に対して0.001~5部であることが好ましいまた前記乳化重合を行う際に用いられる乳化剤は、前記シリコーンゴムラテックス(A)の製造の際に使用されうる乳化剤のほか、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸金属塩を使用できる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】シリコーンゴムラテックス(A)とアクリル系ゴムラテックス(B)の使用割合は、本発明の熱可

塑性樹脂に高い耐衝撃性を与えるという効果がえられる範囲である、シリコーン（ポリオルガノシロキサン）量が全ゴム（シリコーンゴムとアクリル系ゴム）成分中の1～90%、さらには1～50%、とくには1～20%が好ましい。全ゴム成分中のシリコーン量が少なすぎるばあい、または多すぎるばあいには、いずれも熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる傾向がある。

【0061】なお、シリコーン量が50%をこえる場合、シリコーンゴム中にグラフト活性点があること、すなわち、後述するビニル系単量体の重合でグラフト共重合体が生成することが耐衝撃性の発現の点から好ましい。また、アクリル系ゴムには、シリコーン量の多少に拘わらずグラフト活性点を有することが耐衝撃性の点から好ましい。

【0062】前記全ゴムラテックスの固形分濃度としては10～50%、さらには20～40%であるのが後述する凝集共肥大化の容易さの点から好ましい。

【0063】前記全ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に凝集共肥大化させることにより、本発明のゴム変性樹脂がえられる。

【0064】前記ゴム変性樹脂は、前述したように、シリコーンゴムラテックス（A）中のシリコーンゴム粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（シリコーンゴム粒子にグラフト活性点がないばあい、シリコーンゴム粒子とビニル系重合体が物理的に共存した粒子）とアクリル系ゴムラテックス（B）中のアクリル系ゴム粒子、たとえばアクリル系ゴム粒子、にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（アクリル系ゴムにグラフト活性点がないばあい、アクリル系ゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）が凝集共肥大した粒子を含有した樹脂粒子からなり、その樹脂粒子の平均粒子径としては100nm以上、さらには120nm以上のものが好ましく、また1000nm以下、さらには800nm以下のものが好ましい。1000nm未満のばあい、および1000nmをこえるばあいは、いずれも耐衝撃性が低下する傾向にある。ゴム変性樹脂の溶剤不溶分量は40%以上が好ましく、さらには70%以上、とくには80%以上が好ましい。

【0065】なお、凝集共肥大化とは、2種以上の異なる化学組成の重合体粒子を同一系中で同時に凝集させて肥大させることを示す。

【0066】前記凝集共肥大化は、たとえばビニル系単量体を重合する工程の前または工程の途中でラテックスに硫酸ナトリウムなどの無機塩、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸、特開昭50-25655公報、特開平8-12703号公報、特開平8-12704号公報などに記載された不飽和酸単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体などの共重合によってえられる非架橋の酸基含有共重合体ラテックスなどを添加するなどの一般的な方法により行なうことができる。ゴム変性

樹脂粒子の平均粒子径が100～400nmのものをえるには、無機塩、無機酸、有機酸を用いるのが好ましく、とくに無機塩を用いることが共肥大化終了後に系のpHを調整する手間が省けることから好ましい。平均粒子径が300～1000nmのものをえるには酸基含有共重合体ラテックスを用いることが好ましい。

【0067】前記無機塩、無機酸、有機酸を使用するばあい、その使用量は混合ラテックス100部（固形分）に対して、0.1～5部、さらには0.2～4部、とくには0.3～3部であることが好ましい。使用量が少なすぎるばあい、凝集共肥大化しにくい傾向にあり、多すぎるばあいには凝塊物の生成が起こりやすくなるため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。

【0068】前記酸基含有共重合体ラテックスを使用するばあい、その使用量は混合ラテックス100部（固形分）に対して、0.1～10部、さらには0.2～5部であることが好ましい。使用量が少なすぎるばあいには実質的に凝集肥大が起こりにくくなる傾向にあり、使用量が多すぎるばあいには耐衝撃性が低下するなど好ましくない現象が生じやすくなる。

【0069】前記凝集共肥大化するために、無機塩、無機酸、有機酸または酸基含有共重合体ラテックスを添加する時期は、前記ビニル系単量体を重合する工程中に凝集共肥大化が起こればとくに限定されないが、重合前ないし重合に使用するビニル系単量体の90%が重合するまで、さらには重合に使用するビニル系単量体の10%以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の70%が重合するまで、とくには重合に使用するビニル系単量体の10%以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の50%が重合するまでであることが、耐衝撃性の発現という点で好ましい。

【0070】凝集共肥大化の処理温度は、30～90℃、さらには40～80℃が、凝集共肥大化粒子の粒子径を制御しやすい点で好ましい。

【0071】前記全ゴムラテックス存在下に重合せしめられるビニル系単量体は、ゴム変性樹脂が熱可塑性樹脂と配合され成形されたばあいに熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にゴム変性樹脂を均一に分散させるために使用される成分である。

【0072】前記ビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、ジビニルベンゼンのような芳香族ビニル単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなシアノ化ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンのようなハロゲン化ビニル系単量体、メタクリル酸単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3ブチレングリコールなどのメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量

体、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリジル、アクリル酸ヒドロキシブチルなどのアクリル酸エステル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、多段階で1種又は2種以上のビニル系単量体を添加し重合してもよい。

【0073】前記ビニル系単量体の使用量は、全ゴムラテックス(固形分)40~98部、さらには60~95部、とくに80~92部に対して、2~60部、さらには5~40部、とくに8~20部を合計量が100部になるように使用することが好ましい。前記ビニル系単量体の使用量が多すぎるばあいにはゴム成分の含有量が少なくなりすぎて充分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なすぎるばあいにはゴム変性樹脂の粉体状態が悪くなり取り扱いが困難になる傾向がある。

【0074】前記ビニル系単量体の重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行うことができ、ラジカル重合開始剤、要すれば用いられる連鎖移動剤、さらには要すれば添加される乳化剤は、前記アクリル系ゴムラテックスで使用されるものでよく、使用量の制限も同じ制限が適用される。

【0075】重合後のゴム変性樹脂はラテックスからポリマーを固形分として分離して使用してもよく、ラテックス状のまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0076】このようにしてえられたゴム変性樹脂(ポリマーを分離したものまたはラテックスのままのもの)は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性が改善された熱可塑性樹脂組成物がえられる。

【0077】前記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)、アクリル系ゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体(AAS樹脂)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体(AES樹脂)、ポリフェニレンエーテルなどがあげられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよ

い。2種以上併用する場合の具体例としては、ポリカーボネート5~95%とABS樹脂またはAAS樹脂またはAES樹脂5~95%とを合計量が100%になるように混合した樹脂、ポリカーボネート5~95%とポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート5~95%とを合計量が100%になるように混合した樹脂があげられる。

【0078】熱可塑性樹脂100部に対するゴム変性樹脂の添加量は0.1~150部であり、好ましくは0.5~120部が物性バランスの点から好ましい。前記添加量が少なすぎるばあいには、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上せず、多すぎるばあいには、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる。

【0079】前記ラテックスからポリマーが分離されたゴム変性樹脂粉末と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0080】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス纖維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、滴下防止剤などを配合することができる。たとえば、難燃剤の好ましい具体例は、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物やフェニル基含有ポリオルガノシロキサン系共重合体などのシリコーン系化合物などがあげられ、高分子加工助剤の好ましい具体例は、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系(共)重合体があげられ、滴下防止剤の好ましい具体例は、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂があげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果-コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100部に対して、0.1~30部、さらには0.2~20部、とくには0.5~10部である。

【0081】前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造されるばあいには、該熱可塑性樹脂のラテックスとゴム変性樹脂のラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物をうることも可能である。

【0082】えられた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0083】えられた成形品は従来の耐衝撃改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性にすぐれたものになる。

【0084】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものでない。

【0085】なお、以下の実施例および比較例における評価は、つきの方法にしたがって行った。

[ラテックスの固体分濃度および重合転化率] 反応後のラテックスのサンプルを120°Cの熱風乾燥器で1時間乾燥して固体分濃度(加熱乾燥残分)を求めて、(固体量/仕込み单量体量)×100(%)で算出した。

[平均粒子径] 測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント(LEED&NORTHRUP INSTRUMENTS)社製のマイクロトラック(MICROTRAC)UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(nm)および粒子径分布の変動係数(標準偏差/体積平均粒子径(%))を測定した。

[溶剤不溶分量(ゲル含有量)] ラテックスを50°Cで

成分

純水

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)

量(部)

189

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70°Cに昇温し、純水1部と過硫酸カリウム(KPS)0.02

成分

スチレン(ST)

メタクリル酸ブチル(BMA)

量(部)

0.5

部を添加してから、つづいて

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、ST-BMA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固体分含有率は1.0%、平均粒子径10nmであった。また、このときの変動係数は38%であった。ST

成分

純水

SDBS

オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)

ビニルトリエトキシシラン(VTES)

テトラエトキシシラン(TEOS)

量(部)

70

0.5

—BMA共重合体の溶剤不溶分量は0%であった。

【0087】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してシリコーンゴム形成成分のエマルジョンを調製した。

【0088】

量(部)

70

0.5

94

2

2

【シリコーンゴムラテックス(A-2)の製造】製造例1において、用いるシリコーンゴム原料からVTESのかわりにTEOSを用いてTEOS3部にしたほかは製造例1と同様にして重合を行い、シリコーンゴムラテックス(A-2)をえた。えられたラテックスは固体分濃度23%、平均粒子径85nm、粒子径分布の変動係数37%、溶剤不溶分量81%であった。該シリコーンゴムラテックス中のシリコーンゴムは仕込み量および転化率からシリコーン成分98%およびST-BMA共重合体成分2%からなる。

【0090】(製造例3)

【アクリルゴムラテックス(B-1)の製造】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、单量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

つづいて、ST-BMA共重合体を含むラテックスを80°Cに保ち、系にドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)2部と純水18部を添加して系のpHを1.7にしたのち、上記シリコーンゴム形成成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間攪拌を続けたのち、25°Cに冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを8.4にして重合を終了し、シリコーンゴムラテックス(A-1)をえた。シリコーンゴム形成成分の重合転化率は85%であった。えられたラテックス(A-1)の固体分濃度は23%、平均粒子径90nm、粒子径分布の変動係数39%、溶剤不溶分量71%であった。該シリコーンゴムラテックス中のシリコーンゴムは仕込み量および転化率からシリコーン成分98%およびST-BMA共重合体成分2%からなる。

【0089】(製造例2)

成分

純水

オレイン酸ナトリウム

量(部)

200

1.3

を一括して仕込んだ。

【0091】系を搅拌しながらチッ素気流下に70℃ま

成分	量(部)
BA	4
メタクリル酸アリル(A1MA)	0.04

からなる混合物を一括添加して、そののち過硫酸カリウム(KPS)0.05部を添加して70℃で1時間搅拌をつづけた。その後、次の混合物を5時間かけて滴下

成分	量(部)
BA	9.6
A1MA	0.96

重合転化率は99%であった。えられたラテックスは、固体分濃度33%、平均粒子径80nm、粒子径分布の変動係数28%、溶剤不溶分量96%であった。

成分	量(部)
純水	240
シリコーンゴムラテックス(A-1)(固体分)	11.9
アクリルゴムラテックス(B-1)(固体分)	73.1

を一括して仕込んだ。系を搅拌しながらチッ素気流下に70℃まで昇温し、70℃到達後、KPS 0.03部を加えた。ついで、メタクリル酸メチル(MMA)15部を1時間かけて滴下した。但し、MMAを3部滴下したところで、凝集肥大化のため硫酸ナトリウム(SS)1.2部添加した。その後残りMMAを滴下添加し滴下終了後、さらに1時間搅拌を続けて重合を終了し、ゴム変性樹脂(I)のラテックスえた。重合転化率は99%であった。えられたゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は185nmであり、溶剤不溶分量は90%であった。

【0094】つぎに、えられたラテックスを純水で固体分が15%になるように希釈したのち、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、さらに凝固スラリーを一旦80℃まで加温して冷却後、脱水して乾燥してゴム変性樹脂(I)からなる粉末を得た。

【0095】重合度800の塩化ビニル樹脂100部にゴム変性樹脂(I)7.0部、オクチルスズメルカブタノイド3.0部、ステアリルアルコール1.0部、ステアリン酸アミド0.5部、モンantan酸ジオールエステル0.5部、酸化チタン0.5部、高分子加工助剤(鐘淵化学工業株式会社製:カネエースPA20)1.0部とをブレンドし、50mm単軸押出機(田辺プラスチック機械株式会社製:VS50-26型)で溶融混練しペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度195℃に設定した射出成形機(東芝機械株式会社製:IS-170G)を用いて1/4インチアイゾット試験片を作製した。アイゾット試験結果を表1に示す。

【0096】(実施例2)実施例1において、シリコーンゴムラテックス(A-1)の代わりにシリコーンゴムラテックス(A-2)を用いたほかは、実施例1と同様にして、ゴム変性樹脂(II)からなる粉末をえた。重合

で昇温させ、70℃到達後、

し、滴下後1時間搅拌をして重合を終了した。【0092】

成分	量(部)
BA	9.6
A1MA	0.96

【0093】(実施例1)搅拌機、還流冷却器、チッ素吹込ロ、单量体追加ロ、温度計を備えたら5ロフラスコに

成分	量(部)
純水	240
シリコーンゴムラテックス(A-1)(固体分)	11.9
アクリルゴムラテックス(B-1)(固体分)	73.1

転化率は99%であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は180nm、溶剤不溶分量は89%であった。

【0097】ゴム変性樹脂(I)の代わりにゴム変性樹脂(II)を用いたほかは実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0098】(比較例1)

【凝集共肥大化しない場合】実施例1において、SSを添加しないほかは、実施例1と同様にしてゴム変性樹脂(I')からなる粉末をえた。重合転化率は99%であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は85nm、溶剤不溶分量は89%であった。

【0099】ゴム変性樹脂(I)の代わりにゴム変性樹脂(I')を用いたほかは実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0100】(比較例2)

【凝集共肥大化ゴム(複合ゴム)の使用】実施例1において、混合ゴムラテックスをえたのち、70℃チッ素気流下で酢酸0.7部を加え、さらにNaOH 0.5部加えて凝集共肥大化ゴム(複合ゴム)をえた。複合ゴム粒子の平均粒子径は175nmであった。

【0101】さらに、えられた複合ゴムに、MMA 15部を1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間さらに搅拌して重合を終了し、グラフト共重合体粒子(II')からなる粉末をえた。重合転化率は99%であり、グラフト共重合体粒子の平均粒子径は185nm、溶剤不溶分量は90%であった。

【0102】ゴム変性樹脂(I)の代わりにグラフト共重合体粒子(II')を用いたほかは実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0103】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
アイゾット強度 (kJ/m ²)	23℃ 0℃	65 11	55 10	13 7
				20 8

表1に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂を塩化ビニル樹脂の耐衝撃改質剤として用いたばあいに高い耐衝撃性改良効果が発現されることがわかる。

【0104】(実施例3) 重量平均分子量23000の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂100部に対して、実施例1でえられたゴム変性樹脂(I)を3部、フェノール系安定剤(ゼネカ(ZENECA)製トパノールCA)0.3部、リン系安定剤(旭電化工業株式会社製アデカスタブPEP36)0.3部を配合し、40mm単軸押出機(田畠機械株式会社製HW-40-28)で溶融混練してペレットを得た。得られたペレットを110℃にて5時間以上乾燥後、シリンダー温度290℃に設定した射出成形機(株式会社ファナック(FANUC)製FAS100B)で1/4インチアイゾット試験片を作製して、アイゾット試験をした。結果を表2に示す。

【0105】(比較例3) 実施例3において、ゴム変性樹脂(I)の代わりに比較例2でえられたグラフト共重合体粒子(II')を用いたばあいは実施例3と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表2に示す。

【0106】

【表2】

	実施例3	比較例3
アイゾット強度(kJ/m ²) 23℃	68	59

表2に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂をポリカーボネート樹脂の耐衝撃改質剤として用いたばあいに、シリコーンゴムとアクリルゴムとからなる複合ゴムを含有したグラフト共重合体粒子を用いたばあいに比べて高い耐衝撃性改良効果を発現することがわかる。

【0107】(実施例4、5) 実施例1のゴム変性樹脂(I)の製造において、シリコーンゴムラテックス(A

-1)の量を18部(固形分)、アクリルゴムラテックス(B-1)の量を72部(固形分)、MMAの量を10部、SS量を1.5部に変更したほかは実施例1と同様にしてゴム変性樹脂(III)のラテックスをえた。MMAの重合転化率は、99%であった。ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は190nmであり、溶剤不溶分量は86%であった。えられたラテックスを実施例1と同様に凝固処理してゴム変性樹脂(III)の粉末をえた。

【0108】えられたゴム変性樹脂(III)を用いて表3に示す処方の配合物を作成し2軸押出機(日本製鋼所株式会社製TEX44S)で溶融混練してペレットを得た。得られたペレットを110℃にて5時間以上乾燥後、シリンダー温度280℃に設定した射出成形機(株式会社ファナック(FANUC)製FAS100B)で1/8インチアイゾット試験片、1/16インチ難燃評価用試験片を作製して、アイゾット試験および難燃性評価をした。結果を表3に示す。

【0109】(比較例4、5) 比較例4として、実施例4において、ゴム変性樹脂(I)の代わりにシリコーン系難燃剤KR-219と置き換え、KR-219の使用量を8部にしたほかは実施例4と同様にした。比較例5として、実施例4において、ゴム変性樹脂(I)およびシリコーン系難燃剤を用いないほかは実施例4と同様にした。アイゾット試験および難燃性評価の結果を表3に示す。

【0110】(比較例6、7) 比較例6として、実施例5において、ゴム変性樹脂(I)を用いないほかは実施例5と同様にした。比較例7として、実施例5において、ゴム変性樹脂(I)およびリン系難燃剤のトリフェニルホスフェートを用いないほかは実施例5と同様にした。アイゾット試験および難燃性評価の結果を表3に示す。

【0111】

【表3】

	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
熱可塑性樹脂	PC	90	70	90	90	70
	PET	10	30	10	10	30
耐衝撃性改質剤	ゴム変性樹脂(IV)	2	3.5	0	0	0
	KR-219	6	0	8	0	0
難燃剤	トリフェニルホスフェート	0	5	0	0	5
	PTFE	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3
滴下防止剤	AO-60	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
	PEP-36	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3
アイゾット強度(kJ/m ²) : 23℃		80	35	8	35	9
UL94 V		V-1	V-0	V-1	規格外	V-0
					規格外	

なお、表中のPCは、重量平均分子量23000の2,

2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをビスフ

エノール成分とするポリカーボネート樹脂、P E Tは対数粘度0.75のポリエチレンテレフタレート樹脂、K R-219は信越化学株式会社製シリコーン系難燃剤K R-219、P T F Eはポリテトラフルオロエチレン、A O-60はフェノール系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスカブA O-60、P E P 36はリン系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスタブP E P 36）を示す。

【0112】表3に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂はシリコーン系難燃剤またはリン系難燃剤で難燃化したポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃レベルを維持しながら、耐衝撃性の改良が可能なことがわかる。

【0113】（実施例6）ポリカーボネート樹脂（日本ジーベースチック株式会社製レキサン121）70部、A B S樹脂（三井化学株式会社製サンタックA T 0

5）30部、実施例1でえられたゴム変性樹脂（I）を5部、フェノール系安定剤（ゼネカ（ZENECA）製トパノールCA）0.3部、リン系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスタブP E P 36）0.3部を配合し、40mm単軸押出機（田畠機械株式会社製HW-40-28）で溶融混練してペレットを得た。得られたペレットを110°Cにて5時間以上乾燥後、シリンダー温度260°Cに設定した射出成形機（株式会社ファンック（FANUC）製FAS100B）で1/4インチアイソット試験片を作製して、アイソット試験をした。結果を表4に示す。

【0114】（比較例8）実施例6において、ゴム変性樹脂（I）を用いないほかは実施例6と同様にしてアイソット試験をした。結果を表4に示す。

【0115】

【表4】

アイソット強度 (kJ/m ²)	実施例7		比較例8
	23°C	-30°C	
	49	45	
	16	10	

表4の結果から、本発明のゴム変性樹脂はポリカーボネート／A B S混合樹脂においても耐衝撃性改良効果を示すことがわかる。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系单

量体を重合し、その重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させることにより、熱可塑性樹脂の改質剤に利用できるゴム変性樹脂をうることができる。該ゴム変性樹脂と熱可塑性樹脂との配合物からなる熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性にすぐれたものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC03W BC06W BC09W BD04W
BD18W BG06W BN07W BN12W
BN15W BN22X CF00W CG00W
CH07W CL00W FD130
4J011 AA08 PA69 PA99 PB06 PB22
PC02 PC06
4J026 AA45 AB44 AC09 AC18 AC32
BA05 BA07 BA10 BA11 BA25
BA27 BA28 BA30 BA31 BB01
BB03 DA04 DA07 DB04 DB08
EA04 FA03 FA07 GA01 GA09